

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9630

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 14/00	Z	8825-4K		
B 2 2 F 1/00	A	7803-4K		
C 2 2 C 1/04	E	7412-4K		
1/05	E	7412-4K		
32/00		7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-250436

(22)出願日 平成3年(1991)9月2日

(31)優先権主張番号 特願平2-304874

(32)優先日 平2(1990)11月9日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 斎藤 卓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 古田 忠彦

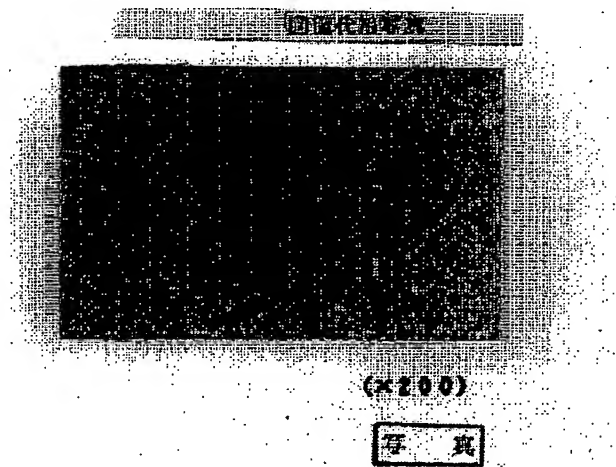
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(54)【発明の名称】 焼結チタン合金およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高強度で安価な焼結チタン合金およびその製造方法を提供する。

【構成】 mass%でAlが4~8%と、Vが2~6%と、Oが0.15~0.8%と、少なくともB0.2~5%、Mo、W、Ta、Zr、Nb、Hfの一種以上0.5~3%、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05~2%、ハロゲン属元素の一種以上0.05~0.5%から選択された所定量の元素を一種以上を含み、残部がTiと不可避物質からなり、α相とβ相と少なくとも硼化物、酸化物、ハロゲン物の一種以上の粒子との三相組織を有してなることを特徴とする焼結チタン合金およびその製造方法。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 mass%で、アルミニウム（Al）4～8%と、バナジウム（V）2～6%と、酸素（O）0.15～0.8%と、

少なくとも硼素（B）0.2～5%、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、タンタル（Ta）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、ハフニウム（Hf）の一種以上0.5～3%、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05～2%、ハロゲン属元素の一種以上0.05～0.5%から選択された所定量の元素を一

種以上を含み、残部がチタニウム（Ti）と不可避物質からなり、  
 $\alpha$ 相と $\beta$ 相と少なくとも硼化物、酸化物、ハロゲン物の一種以上の粒子との三相組織を有してなることを特徴とする焼結チタン合金。

【請求項2】 チタン粉末と強化用母合金粉末とを混合、成形すると共に該成形体を無加圧で焼成することにより $\alpha + \beta$ 型焼結チタン合金を製造する方法であって、前記成形前に、前記チタン粉末を加圧すると共にこすり

合わせ、原料粉末の充填密度を所定値とするとともに該

チタン粉末の再結晶時及び／又は $\alpha$ から $\beta$ への変態時の均一核生成サイトを増加させたことを特徴とする焼結チタン合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】  
【産業上の利用分野】本発明は、高強度で安価な焼結チタン合金およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相と分散粒子の三相組織からなり強度特性に優れた焼結チタン合金およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】チタン合金は、超強力鋼や高力アルミ合金より高い比強度比靱性を有するが、素材価格が高い、溶解・鋳造が困難、難加工性に起因する歩留まりの悪さなどの理由により、これまで量産部品に適用することは困難とされてきた。

【0003】しかし、粉末冶金法によれば、Near Net Shapeの部品製造が可能であり、中でも、純チタン粉末と強化成分粉末とを混合し、成形・焼結する素粉末混合法は、①原料粉末が安価である、②材料歩留まりが高い、③製造プロセスが簡便であるなどの利点を有し、大幅なコストダウンが期待できる。しかしながら、従来の素粉末混合法では、得られた焼結チタン合金の機械的性質、特に疲労強度が鋳造材なみに低い点が問題であった。そのため、ナット類、ファスナー、フィルターなどの小物類や、疲労強度がさほど問題とされないドームハウジング、ジャイロジンバルなどのミサイル用部品には多量に使用されているが、疲労強度が必要とされる重要部品には適用できないという問題を有していた。

【0004】そこで、これら問題を解決するため、最近

では不純物を極力除いた高純度チタン粉末を原料とし、しかも焼結後HIP処理と熱処理とを施すことにより疲労強度を改善しようとする試みが盛んに行われている。

【0005】例えば、構成金属元素粉末を混合・成形・真空焼結した焼結チタン合金を、さらに真空焼結温度以下の $\beta$ 温度域から室温以下の温度に焼入れし、その後、800℃以上 $\beta$ 変態温度までの $\alpha + \beta$ 二相域で、加圧下で加熱して残留空隙を除去する「素粉末混合法によるチタン合金の製造方法」（特公平1-29864号公報）が提案されている。この方法では、HIP処理と熱処理とをうまく組み合わせて焼結チタン合金の強化処理を行うことにより、素粉末混合法でありながら合金粉末法と類似した微細均質組織を実現することができ、優れた疲労特性を実現することができた。

【0006】すなわち、合金粉末法と素粉末混合法とでは、同じようにHIP処理して作製した $\alpha + \beta$ 合金であってもその組織はかなり異なっている。なぜなら、HIP処理前の組織状態が両者で異なるからである。前者の合金粉末法の場合は、粉末製造時に急冷された合金粉末をそのまま $\beta$ 転移点以下の温度で固化するために、HIP処理中にマルテンサイトが焼き戻されて微細な $\alpha + \beta$ 組織となる。一方、後者の素粉末混合法の場合は、焼結後の冷却過程で $\beta / \alpha$ 変態によって粗大な針状 $\alpha$ 相が形成されるが、これを $\beta$ 転移点以下の温度でHIP処理しても組織はほとんど変化しない。

【0007】そこで、特公平1-29864号では、焼結後 $\beta$ 焼入れを行って組織を一旦均一なマルテンサイトとしてからHIP処理を施している。ここで、残留空隙が重要な役割を演じることになる。すなわち、 $\beta$ 域での溶体化を行う際に、焼結体中に5vol%程度残留している空隙が $\beta$ 相の粒成長を完全に抑制するため、これを急冷して得られるマルテンサイト組織は微細化する。したがって、その後の $\alpha + \beta$ 二相域でのHIP処理により、合金粉末と同様な、微細かつアスペクト比の小さい $\alpha$ 相が形成されることになる。この特公平1-29864号では、極低塩素チタン粉末を原料として、上記改良処理を施し残留空隙を完全に除去することにより、合金粉末法とならば遜色のない疲労特性を有するチタン合金を製造することができる。

【0008】また、高密度焼結チタン合金を製造するに際して、a.合金形成粒子を高いエネルギーを付与できる粉碎機を用いて平均粒径0.5ないし20ミクロンの大きさに粉碎し、b.平均粒径40ないし177ミクロンのチタン基金属粒子と該粉碎した合金形成粒子とを混合し、チタン基金属粒子の重量配合比が70ないし95%、残部が前記合金形成粒子を含有する粉末混合物を形成し、c.該混合物を圧粉体に成形し、液相が形成する温度未満で焼結する「高密度粉末焼結チタン合金の製造方法」（特公平2-50172号公報）が提案されている。この方法により、粉碎時に加えられた機械的エネルギーが粉末

中に歪みエネルギーとして蓄積されて焼結を促進し、粉末成形+焼結工程のみで相対密度が99%以上と高密度になり、通常の方法に比べて機械的性質は著しく向上している。

【0009】また、粒度325メッシュ以下の粉末を25重量%以上含むTiまたはTi合金粉末と、粒度325メッシュ以下の合金化用添加粉末とを所定量で混合した粉末を、機械的粉碎手段で処理し、圧粉成形・焼結する「高密度Ti焼結合金の製造方法」(特開昭63-130732号公報)が提案されている。この方法では、チタン粉末と母合金粉末とを混合したものを、高エネルギーボールミル等の装置を用いて強加工を加えてチタン粉末と母合金とを共に微粉化し、その後、これらの微粉末をメカニカルに結合して増粒する。このようにして製造した粉末を成形・焼結することにより緻密な焼結体を得られるとしている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特公平1-29864号では、焼結チタン合金でもHIP処理と熱処理とを併用することにより、機械的な性質を改善することが可能であるものの、このような方法では、①原料として高価な極低塩素粉末を用いる必要がある、②焼結後に、HIP処理と熱処理とを必要とする、など大幅なコストアップが避けられず、自動車部品などの安価な量産品には適用できないという問題を有していた。

【0011】また、特公平2-50172号では、一般に用いられるAl<sub>3</sub>Vのような母合金には塑性変形能がほとんどないため、粉碎処理中に焼結を促進させるほどの歪みエネルギーを粉末内部に蓄積させることはできない。従って、この方法で達成される高密度化は、母合金の粉碎工程で母合金粉末の平均粒径が減少し、単に表面エネルギーが増大したためである。しかしながら、このような微粉化による焼結促進は公知の事実であり、また、この方法で得られる疲労強度は、通常の方法に比べれば高いものの、成形圧力を増大させてもせいぜい40kg/mm<sup>2</sup>に満たない程度でしかないという問題を有している。

【0012】また、特開昭63-130732号では、母合金粉末と共にチタン粉末をも微粉化するものであるが、延性の高いチタン粉末を微粉化するためには、極めて高いエネルギーを投入し、チタン粉末を強変形させることが必要となる。このように強変形を受けたチタン粉末は著しく加工硬化するため粉末の圧縮性が低下し、成形体密度を上げるためには、通常の方法よりもはるかに高い成形圧力を必要とする。また、微粉化後さらに強加工を継続すると再び増粒するが、このような増粒粉末は一般に形状が単純であり、極めて成形性に劣ることが知られている。さらに、チタン粉末は活性なため、これを微粉化する工程で多量の酸素を取り込むことは避けられず、焼結後の機械的性質、特に延性を著しく低下させるという問題を有している。

【0013】さらに、これら従来技術では、いずれも溶製鍛造用に開発された公知の合金組成物を対象としており、素粉末混合法の製造方法の特徴を活かした合金組成物については何ら開示されていない。

【0014】そこで、本発明者らは、上述の如き従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究し、各種の系統的实验を重ねた結果、本発明を成すに至ったものである。

【0015】(発明の目的) 本発明の目的は、高強度で安価な焼結チタン合金およびその製造方法を提供することにある。

【0016】本発明者らは、上述の従来技術の問題に対して、以下のことに着眼した。すなわち、素粉末混合法焼結チタン合金で、HIP処理や熱処理を行わずに高強度化するための必須条件として、①焼結のままで残留空孔が微細であること、及び②焼結後徐冷の状態で組織が微細化していること、さらに、このような焼結体を得るためには、合金組成と製造プロセスの最適な組み合わせが不可欠である点に着目した。

【0017】そこで、上記の条件を満足させるために、前記従来技術のように通常の溶製鍛造用に開発された合金組成をそのまま用いるのではなく、素粉末混合法に適した合金組成の原料粉末を用いること、また、製造プロセス的には、原料チタン粉末の形状を制御して粉末の充填密度を所定の値に向上させることにより残留空孔の微細化を図ること、さらに従来法では特性を悪化させる成分として厄介者扱いされてきたチタンに含まれる不純物や介在物を、逆に特性改善・向上剤として積極的に利用するなど、従来とは異なった新しい視点に立ったアプローチから問題を解決することに着眼し、本発明を成すに至った。

#### 【0018】

##### 【課題を解決するための手段】

(第1発明) 第1発明の焼結チタン合金は、mass%で、アルミニウム(Al) 4~8%と、バナジウム(V) 2~6%と、酸素(O) 0.15~0.8%と、少なくとも硼素(B) 0.2~5%、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、ハフニウム(Hf)の一種以上0.5~3%、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05~2%、ハロゲン属元素の一種以上0.05~0.5%から選択された所定量の元素を一種以上を含み、残部がチタニウム(Ti)と不可避物質からなり、α相とβ相と少なくとも硼化物、酸化物、ハロゲン化物の一種以上の粒子との三相組織を有してなることを特徴とする。

【0019】(第2発明) 第2発明の焼結チタン合金の製造方法は、チタン粉末と強化用母合金粉末とを混合、成形すると共に該成形体を加圧で焼成することによりα+β型焼結チタン合金を製造する方法であって、前記成形前に、前記チタン粉末を加圧すると共にこすり合わ

せ、原料粉末の充填密度を所定値とするとともに該チタン粉末の再結晶時及び／又は $\alpha$ から $\beta$ への変態時の均一核生成サイトを増加させたことを特徴とする。

#### 【0020】

【作用】第1発明の焼結チタン合金および第2発明の焼結チタン合金の製造方法が、優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

【0021】（第1発明の作用）本焼結チタン合金において、Alの含有量は、4～8mass%である。このAlは、チタン合金の強化元素として最も一般的な元素であって、固溶強化と $\alpha$ 相安定化の役割を有している。該含有量が4%未満では強化作用が不十分であり、8%を超えると延性を極端に低下させる。

【0022】Vの含有量は、2～6mass%である。このVも、チタン合金の強化元素として一般的であって、固溶強化と $\beta$ 相安定化の作用を有する元素である。該含有量が2%未満では強化作用、 $\beta$ 安定化作用が不十分であり、6%を超えると $\beta$ 安定化作用が強すぎる。

【0023】Oの含有量は、0.15～0.8mass%である。このOは、チタン合金の延性を低下させる元素として、通常はその上限値が0.15%程度に厳しく限定されているが、素粉末混合法焼結チタン合金の場合は、その理由は明らかではないが、延性低下作用が小さく、強化用合金成分として有効な元素である。該含有量が、0.15%未満では強化作用が小さすぎ、0.8%を超えると焼結チタン合金の場合でも延性が極端に低下する。

【0024】Bの含有量は、0.2～5mass%である。このBは、チタン合金中にほとんど固溶せず、したがって焼結体中のBの大部分はTiBの形でマトリックス中に微細に分散する（ただし、炭素が僅かでも共存する場合はTiBの一部がTiB<sub>2</sub>に置き換わることもある）。微細TiB粒子は、焼結過程では $\beta$ 結晶粒の成長を抑制し、焼結後の冷却過程では $\alpha$ 相の均一核生成を促進する。これらの複合効果により、焼結体組織中の $\alpha$ 相は等軸化し、また、粒界 $\alpha$ 相は消失する。該含有量が、0.2%未満ではTiBの析出量が少なすぎ、5%を超えるとTiBの析出量が多すぎて十分な延性が得られない。

【0025】Mo、W、Ta、Zr、Nb、Hfの含有量は、その一種以上が、0.5～3mass%である。これら元素は、いずれもチタン合金中での拡散が極めて遅く、 $\beta$ 転移温度を低下させ、さらに、 $\beta/\alpha$ 界面の易動度を低下させる、等の理由で、冷却後の粒内 $\alpha$ 相を著しく微細化させる効果がある。これらのうち1種以上の含有量の合計が、0.5%未満では上記効果が不十分であり、3%を超えると焼結過程で成分の均質化が不十分となり、また、 $\beta$ 転移温度が低下し過ぎる。

【0026】Ia属、IIa属、IIIa属元素の含有量

は、その一種以上が、0.05～2mass%である。これら元素は、一般に酸素やハロゲン属元素との結合力がTiよりも強いため、チタン合金中に酸素やハロゲン属元素と共存して、その大部分が酸化物やハロゲン化物として存在している。この酸化物粒子やハロゲン化物粒子は、焼結過程では $\beta$ 結晶粒の成長を抑制し、焼結後の冷却過程では $\alpha$ 相の均一核生成を促進する。これらの複合効果により、焼結体組織中の $\alpha$ 相は等軸化し、また、粒界 $\alpha$ 相は消失する。これらの元素のうち一種以上の含有量の合計が、0.05%未満では酸化物やハロゲン化物の析出量が少なすぎ、2%を超えると酸化物粒子やハロゲン化物粒子が粗大化し、また、その分散も不均一になる。

【0027】ハロゲン属元素の含有量は、その一種以上が、0.05～0.5mass%である。これら元素は、チタン合金の中でIa属、IIa属、IIIa属元素と結合して微細なハロゲン化物を形成している。このハロゲン化物は、NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、KCl、BaCl<sub>2</sub>などである。これら元素のうち、一種以上の含有量の合計が、0.05%未満ではハロゲン化物の析出量が不十分であり、0.5%を超えるとハロゲン化物粒子が粗大化し、また、その分散も不均一になるとともに、延性が低下する。

【0028】前記元素を含有する焼結チタン合金は、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相と少なくとも硼化物、酸化物、ハロゲン化物の一種以上の粒子との三相組織を有してなる。このように、三相組織とすることにより、疲労強度を低下させる要素要因の一つである粗大針状の $\alpha$ 相ならびに粒界 $\alpha$ 相がなくなり、均一な等軸 $\alpha+\beta$ 組織となっている。以上により、高強度な焼結チタン合金となっているものと考えられる。

【0029】（第2発明の作用）第2発明の焼結チタン合金の製造方法は、無加圧焼成により $\alpha+\beta$ 型焼結チタン合金を製造するに際して、チタン粉末と強化用母合金粉末とからなる混合粉末を成形する前に、前記チタン粉末を加圧すると共にこすり合わせる加工を施し原料粉末の充填密度を所定値とする。

【0030】このように、チタン粉末に加圧を行うとともにこすり合わせることにより、変形を与えると粉末粒子の突起部が潰され表面が平滑化する。これにより、粉末の流動性が向上して原料粉末の粒子間における空隙が微細化し、充填密度が向上する。この粉末を成形、焼結すると残留空孔は著しく孤立微細化する。

【0031】また、前記加工処理により、チタン粉末に適度な歪エネルギーが蓄積され、焼結時及び／又は $\alpha$ から $\beta$ への変態時の均一核生成サイトが増加するため、初期 $\beta$ 結晶粒径分布が均一化し、 $\beta$ 領域における結晶粒成長速度（定常粒成長速度）が著しく低下するとともに異常粒成長（二次再結晶）が抑制される。その結果、長時間の焼結過程においても $\beta$ 結晶粒径は粗大化しにくい。な

お、チタン粉末に対する加工度が大きすぎると、下部組織（転位の集合体）が形成され、初期 $\beta$ 結晶粒径分布が不均一化し易くなる。このような合金を $\beta$ 領域で加熱すると、定常粒成長速度が増大するとともに異常粒成長も起こり易くなり、結果的に $\beta$ 結晶粒は著しく粗大化してしまい、高強度の焼結体が得られない。

【0032】また、一般に塩素含有量の多いチタン粉末を使用した焼結チタン合金には、焼結後、たとえHIP処理を施しても粗大な空孔が残留し、疲労強度が向上は望めないことが知られている。このため、従来は塩素含有量を下げることが、焼結チタン合金の機械的性質向上のための必須条件と考えられてきた。しかし、高塩素チタン粉末を使用した場合に粗大空孔が形成されるのは、塩素そのものではなく、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 等の粗大な介在物粒子が存在するためである。従って、安価な高塩素チタン粉末であっても、本発明のように上記の加工処理を施すことにより、粗大介在物が破砕・微粉化された状態でチタン粉末と均一に混合される。これより、高塩素チタン粉末使用材では避けられないと考えられていた粗大残留空孔は、除去することができる。

【0033】また、焼結後の冷却時に、 $\alpha$ 相は $\beta$ 相の粒界から核生成するが、その成長は $\beta$ 相粒界によって止められる。従って、焼結時の $\beta$ 粒成長を抑制すれば、従来のような粗大な針状結晶となることを抑制することができる。

【0034】このように、チタン粉末を加圧すると共にこすり合わせる加工を施すことにより、原料粉末の充填密度を所定値とするとともに該チタン粉末の再結晶時及び／又は $\alpha$ から $\beta$ への変態時の均一核生成サイトを増加させることができ、その結果、残留空孔が孤立微細化し、かつ組織も微細化した高密度で疲労強度の向上した焼結チタン合金が得られるものと考えられる。

#### 【0035】

##### 【発明の効果】

（第1発明の効果）本第1発明の焼結チタン合金は、高強度な焼結チタン合金である。

【0036】（第2発明の効果）本第2発明の焼結チタン合金の製造方法により、不純物を多く含む安価なチタン粉末を原料として用いても、コストアップを招くHIP処理や熱処理を一切を行わずに、焼結のみで、高価な溶製鍛造材なみに高強度化したチタン合金を得ることができる。このため、焼結合金本来のコストメリットが十分発揮でき、コスト最優先の自動車用部品等の量産品にも適用することが可能となる。

#### 【0037】

【実施例】以下に、第1発明および第2発明をさらに具体的にした具体例について説明する。

【0038】先ず、本具体例の焼結チタン合金について、以下に説明する。

【0039】第1具体例の焼結チタン合金は、mass%で

アルミニウム（Al）4～8%と、バナジウム（V）2～6%と、硼素（B）0.2～5%と、酸素（O）0.15～0.5%とを含み、残部がチタンと不可避物質からなり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相と硼化物粒子との三相組織を有してなることを特徴とする。

【0040】この第1具体例の焼結チタン合金は、チタン硼化物粒子の存在により $\alpha$ 相が等軸化しており、高強度で安価な焼結チタン合金である。なお、さらに、アスペクト比が2以下の場合には、さらに高強度の焼結チタン合金とすることができる。

【0041】第2具体例の焼結チタン合金は、mass%でアルミニウム（Al）4～8%と、バナジウム（V）2～6%と、硼素（B）0.2～5%と、酸素（O）0.15～0.5%と、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、タンタル（Ta）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、ハフニウム（Hf）の一種以上0.5～3%とを含み、残部がチタンと不可避物質からなり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相と硼化物粒子との三相組織を有してなることを特徴とする。

【0042】この第2具体例の焼結チタン合金は、チタン硼化物粒子の存在により $\alpha$ 相が等軸化し、また、Mo、W、Ta、Zr、Nb、Hfの一種以上の物質の存在により粒内 $\alpha$ 相が著しく微細化しており、より高強度で安価な焼結チタン合金である。

【0043】第3具体例の焼結チタン合金は、mass%でアルミニウム（Al）4～8%と、バナジウム（V）2～6%と、酸素（O）0.25～0.8%と、ナトリウム（Na）、カリウム（K）などのIa属、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）などのIIa属、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、セリウム（Ce）などのIIIa属元素の群から選択された元素の一種以上0.05～2%とを含み、残部がチタンと不可避物質からなり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相と酸化物粒子との三相組織を有してなることを特徴とする。

【0044】Ia属、IIa属、IIIa属元素は酸素との結合力がTiよりも強いいため、その大部分が酸化物として存在している。この酸化物粒子により、 $\beta$ 相の結晶粒成長を抑制し、また、 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態時の均一核生成サイトとなるため、粒内 $\alpha$ 相を等軸化させ、また粒界 $\alpha$ 相を生成させない。従って、より高強度で安価な焼結チタン合金である。

【0045】第4具体例の焼結チタン合金は、mass%でアルミニウム（Al）4～8%と、バナジウム（V）2～6%と、硼素（B）0.2～5%と、酸素（O）0.25～0.8%と、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、タンタル（Ta）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、ハフニウム（Hf）の一種以上0.5～3%と、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05～2%とを含み、残部がチタンと不可避物質からなり、 $\alpha$ 相と、 $\beta$ 相と、硼化物粒子および酸化物粒子との

三相組織を有してなることを特徴とする。

【0046】この第4具体例の焼結チタン合金では、微細なチタン硼素粒子と酸化物粒子の存在により、 $\beta$ 相の結晶粒成長が抑制され、また、これらの粒子は $\beta \rightarrow \alpha$ 変態時の均一核生成サイトとなるため、粒内 $\alpha$ 相を等軸化させ、また、粒界 $\alpha$ 相を生成させない。従って、より高強度で安価な焼結チタン合金である。

【0047】第5具体例の焼結チタン合金は、mass%でアルミニウム (Al) 4~8%と、バナジウム (V) 2~6%と、酸素 (O) 0.15~0.5%と、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05~2%と、ハロゲン属元素の一種以上0.05~0.5%とを含み、残部がチタンと不可避物質からなり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相とハロゲン化物粒子との三相組織を有してなることを特徴とする。

【0048】この第5具体例の焼結チタン合金は、より高強度で安価な焼結チタン合金である。

【0049】第6具体例の焼結チタン合金は、mass%でアルミニウム (Al) 4~8%と、バナジウム (V) 2~6%と、酸素 (O) 0.15~0.5%と、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf) の一種以上0.5~3%と、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05~2%と、ハロゲン属元素の一種以上0.05~0.5%とを含み、残部がチタンと不可避物質からなり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相とハロゲン化物粒子との三相組織を有してなることを特徴とする。

【0050】この第6具体例の焼結チタン合金は、より高強度で安価な焼結チタン合金である。

【0051】ここで、この焼結チタン合金の組織状態の具体的一例を、図1~図3を用いて説明する。

【0052】図1は、上記第1具体例、第3具体例、第5具体例に示した焼結チタン合金の組織を模式的に示した図である。これらの合金は、等軸化した $\alpha$ 相と $\beta$ 相、および少なくともチタンの硼化物、酸化物、ハロゲン化物の一種以上の微細粒子とから構成されている。

【0053】図2は、上記第2具体例、第4具体例、第6具体例に示した焼結チタン合金の組織を模式的に示した図である。これらの合金は、上記第1具体例、第3具体例、第5具体例に示した焼結チタン合金に、さらにMo、W、Ta、Zr、Nb、Hfの一種以上の物質が存在しているので、該第1具体例、第3具体例、第5具体例よりも $\alpha$ 相がさらに微細化されている。

【0054】図1は、従来法による $\alpha + \beta$ 型チタン合金の組織を模式的に示したものである。該合金は、旧 $\beta$ 粒界に沿った粒界 $\alpha$ 相と粒内の粗大な針状 $\alpha$ 相と $\beta$ 相とから構成されている。

【0055】本第2発明の焼結チタン合金の製造方法の好適な具体例について説明する。

【0056】本焼結チタン合金の好適な製造方法は、実

質的に、mass%で、アルミニウム (Al) 4~8%と、バナジウム (V) 2~6%と、酸素 (O) 0.15~0.5%と、少なくとも硼素 (B) 0.2~5%、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf) の一種以上0.5~3%、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05~2%、ハロゲン属元素の一種以上0.05~0.5%から選択された所定量の元素を一種以上を含み、残部がチタニウム (Ti) と不可避物質となるように、チタン粉末と強化用粉末とからなる原料粉末を準備する工程 (原料粉末準備工程) と、前記原料粉末のうちチタン粉末を加圧すると共にこすり合わせ、原料粉末の充填密度を所定値とするとともに該チタン粉末の再結晶時及び/又は $\alpha$ から $\beta$ への変態時の均一核生成サイトを増加させるための工程 (加工工程) と、前記原料粉末を混合する工程 (原料粉末混合工程) と、前記混合粉末を成形する工程 (成形工程) と、前記成形体を無加圧で焼成する工程 (焼結工程) と、からなる焼結チタン合金の製造方法である。

【0057】ここで、チタン粉末と強化用粉末とは、焼結チタン合金の原料となる粉末である。チタン粉末は、一般に純チタン粉末と呼ばれるものであり、どのような種類のものでよい。例えば、(a) ナトリウム還元法スポンジチタンの副産物であるスポンジファイン、(b) マグネシウム還元法スポンジチタンを水素化→粉砕→脱水素して製造される水素化・脱水素チタン粉末、(c) マグネシウム還元法スポンジチタンを一旦溶解して不純物を除去した後、水素化→粉砕→脱水素して製造される極低塩素チタン粉末の3種類が代表的なものである。

【0058】一般に、強化用母合金粉末は、プラズマ溶解あるいはアーク溶解などによって作製されたインゴットを粉砕して製造する。したがって、容易に粉砕しうる組成のものがよい。例えば、代表的な $\alpha + \beta$ 合金を作製する際に使用される合金としては、Al-V、Al-V-Fe、Al-Sn-Zr-Mo、Al-V-Sn、Al-Fe等からなる基本合金組成が知られている。本具体例では、原料粉末が実質的にmass%で、アルミニウム (Al) 4~8と、バナジウム (V) 2~6と、酸素 (O) 0.15~0.5と、少なくとも硼素 (B) 0.2~5、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf) の一種以上0.5~3、Ia属、IIa属、IIIa属元素の一種以上0.05~2、ハロゲン属元素の一種以上0.05~0.5から選択された所定量の元素を一種以上を含み、残部がチタニウム (Ti) と不可避物質となるように、所定の物質を添加したり予め合金として用意するなど、適宜の方法や形態で強化用粉末となるように準備する。例えば、所定の組成の合金を作製したり、必要な物質を、硼化物粉末、酸



化物粉末、ハロゲン化物粉末、あるいは純金属粉末の形態で添加する方法がある。

【0059】ここで、前記原料物質の好適な組成および数値範囲の限定理由について、以下に説明する。

【0060】Alの添加量は、4～8mass%である。このAlは、チタン合金の強化元素として最も一般的な元素であって、固溶強化と $\alpha$ 相安定化の役割を有している。該添加量が4%未満では強化作用が不十分であり、8%を超えると延性を極端に低下させる。

【0061】Vの添加量は、2～6mass%である。このVも、チタン合金の強化元素として一般的であって、固溶強化と $\beta$ 相安定化の作用を有する元素である。該添加量が2%未満では強化作用、 $\beta$ 安定化作用が不十分であり、6%を超えると $\beta$ 安定化作用が強すぎる。

【0062】Oの添加量は、0.15～0.8mass%である。このOは、チタン合金の延性を低下させる元素として、通常はその上限値が0.15%程度に厳しく限定されているが、素粉末混合焼結チタン合金の場合は、その理由は明らかではないが、延性低下作用が小さく、強化用合金成分として有効な元素である。該添加量が、0.15%未満では強化作用が小さすぎ、0.8%を超えると焼結チタン合金の場合でも延性が極端に低下する。

【0063】Bの添加量は、0.2～5mass%である。このBは、チタン合金中にほとんど固溶せず、したがって焼結体中のBの大部分はTiBの形でマトリックス中に微細に分散する（ただし、炭素が僅かでも共存する場合はTiBの一部がTiB<sub>2</sub>に置き換わることもある）。微細TiB粒子は、焼結過程では $\beta$ 結晶粒の成長を抑制し、焼結後の冷却過程では $\alpha$ 相の核生成を促進する。これらの複合効果により、焼結体組織中の $\alpha$ 相は等軸化し、また、粒界 $\alpha$ 相は消失する。該添加量が、0.2%未満ではTiBの析出量が少なすぎ、5%を超えるとTiBの析出量が多すぎて十分な延性が得られない。

【0064】Mo、W、Ta、Zr、Nb、Hfの添加量は、その一種以上が、0.5～3mass%である。これら元素は、いずれもチタン合金中での拡散が極めて遅く、 $\beta$ 転移温度を低下させ、さらに、 $\beta/\alpha$ 界面の易動度を低下させる、等の理由で、冷却後の粒内 $\alpha$ 相を著しく微細化させる効果がある。これらのうち1種以上の添加量の合計が、0.5%未満では上記効果が不十分であり、3%を超えると焼結過程で成分の均質化が不十分となり、また、 $\beta$ 転移温度が低下し過ぎる。

【0065】ナトリウム(Na)、カリウム(K)などのIa属、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)などのIIa属、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)などのIIIa属元素の添加量は、その一種以上が、0.05～2mass%である。これら元素は、一般に酸素およびハロゲン属元素との結合力がTiよりも強いので、チ

タン合金中に酸素あるいはハロゲン属元素と共存すると、その大部分が酸化物あるいはハロゲン化物となる。この酸化物粒子は、焼結過程では $\beta$ 結晶粒の成長を抑制し、焼結後の冷却過程では $\alpha$ 相の核生成を促進する。これらの複合効果により、焼結体組織中の $\alpha$ 相は等軸化し、また、粒界 $\alpha$ 相は消失する。これらの元素のうち一種以上の添加量の合計が、0.05%未満では酸化物あるいはハロゲン化物の析出量が少なすぎ、2%を超えると酸化物粒子あるいはハロゲン化物粒子が粗大化し、また、その分散も不均一になる。

【0066】ハロゲン属元素の添加量は、その一種以上が、0.05～0.5mass%である。これら元素は、チタン合金の中でIa属、IIa属、IIIa属元素と結合して微細なハロゲン化物を形成する役割を有する。このハロゲン化物粒子は、焼結過程では $\beta$ 結晶粒の成長を抑制し、焼結後の冷却過程では $\alpha$ 相の核生成を促進する。これらの複合効果により、焼結体組織中の $\alpha$ 相は等軸化し、また、粒界 $\alpha$ 相は消失する。これら元素のうち、一種以上の添加量の合計が、0.05%未満ではハロゲン化物の析出量が不十分であり、0.5%を超えるとハロゲン化物粒子が粗大化し、また、その分散も不均一になるとともに、延性が低下する。

【0067】なお、好適な原料粉末として、実施的に前記焼結チタン合金の第1具体例～第6具体例の組成となるようにチタン粉末と強化用母合金粉末とからなる原料粉末を準備することにより、より優れた効果を奏することができる。

【0068】焼結チタン合金の疲労強度を決定するのは、残留空孔の量（密度）、残留空孔の大きさ、合金そのものの強度、合金の切り欠き感受性（疲労亀裂の発生しやすさ）等がある。残留空孔の量は成形体密度と焼結性とによって、また、残留空孔の大きさは原料粉末の粒度と粉末の充填性と焼結性によって、それぞれ決定される。チタン粉末の粒径が大きすぎると、疲労強度を低下させる粗大空孔が生成しやすく、一方、強化用母合金粉末の平均粒径が大きい場合は、焼結性が低下するため十分な焼結体密度が得られない。従って、チタン粉末の最大粒径は150 $\mu$ m以下、強化用母合金粉末の平均粒径は10 $\mu$ m以下が、それぞれこの好ましい。

【0069】次に、加工工程において、チタン粉末にある程度の加圧を行うと共にチタン粉末をこすり合わせ、チタン粉末の充填率（充填密度）を所定値とする。この工程により、チタン粉末個々の粒子の突起部が潰されて表面が平滑化する。そのため粉末の流動性が向上し、所望の充填密度とすることができる。

【0070】粉末の充填密度は、粉末の粒度分布と粒子形状とによって左右される。すなわち、粗大粒子の空隙を満たすのに最適な粒度を有する中小粒子が適量存在するような粒度分布が望ましいが、たとえ粒度分布が最適であっても、粉末の流動性が悪いと粉末の充填率は向上

しない。スポンジファインの場合、粉末の形状はポーラスかつ不定形であって流動性は著しく悪い、充填密度は $1.5 \text{ g/cm}^3$  程度である。また、水素化・脱水素チタン粉末の場合は、粉碎粉末のため角張った形状をしており、スポンジファインと比べると若干優れてはいるが、通常のアトマイズ粉末などと比較すると流動性は著しく劣っており、せいぜい $2.0 \text{ g/cm}^3$  程度である。このような状態のまま原料粉末を形成しても、粒子間の摩擦力のため粒子はほとんど移動できず、そのまま変形を受けるので成形体中には粗大空孔が形成されやすい。さらにこの成形体を焼成した場合、焼結体中にも粗大空孔は受け継がれ、疲労破壊の起点となりやすい。成形圧力を上げて密度を向上させても焼結体中の残留空孔を微細化させることは困難である。これらの粉末の流動性を向上させるためには、本加工工程により粉末の形状を変化させ、前記所定値の充填密度を有するようになる必要がある。

【0071】本工程において、現在市販されているチタン粉末に対して15%以上、より望ましくは、チタン粉末としてスポンジファインを用いる場合は30%以上、水素化・脱水素チタン粉末または極低塩素チタン粉末を用いる場合は20%以上、充填密度を向上させるように、チタン粉末に変形を与えることが好適である。

【0072】この充填密度は、 $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$  であることが好適である。充填密度がこの数値範囲内の場合、適度な流動性およびタップ密度を有するものとすることができる。該充填密度が $2.0 \text{ g/cm}^3$  未満の場合は、粗大空孔を完全には消失させることができないため、焼結体の疲労破壊強度を十分に向上することができず、 $3.0 \text{ g/cm}^3$  を越える場合には粉末の成形性が著しく低下するため共に好ましくない。

【0073】なお、チタン粉末としてスポンジファインを用いる場合は、粉末の充填密度が $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$  が、水素化・脱水素チタン粉末または極低塩素チタン粉末を用いる場合は、粉末の充填密度が $2.3 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$  となるように、加工を与えることが好ましい。これにより、疲労破壊の起点となりうる直径 $50 \mu\text{m}$ 以上の粗大空孔を消失させることができ、最大でも $20 \mu\text{m}$ 程度の独立空孔とすることができる。これより、機械的性質、特に、延性と疲労強度が大幅に向上する。

【0074】しかも、充填率を前記数値範囲とすることにより、成形圧力を下げて多量の空孔を残留させた場合でも、個々の空孔は粗大化しにくくすることができる。なお、前記加工処理は、チタン粉末のみに与えた方が粉末の汚染を避けることができるので好ましいが、場合によっては、チタン粉末と強化用母合金粉末とを混合した混合物に行っても、高強度で安価な焼結チタン合金を得ることができる。

【0075】前記加工を与える方法としては次のような方法がある。すなわち、この工程は粉末表面の突起部を

平滑にする、あるいはスポンジファインのような凝集粉末を壊碎する程度の軽度な加工であり、例えば、鋼球を含むボールミルやアトライター中に原料粉末を投入して、ごく短時間（1～20min.）攪拌する方法などにより行う。このような処理により、チタン粉末はこすり合うとともに、その突起部が加圧され平坦化する。なお、繰り返して述べるように、チタン粉末粒子を粉碎微細化させたり、著しい加工硬化を生じさせるような強加工を与えることは、圧縮性が低下し、また酸素量も増加するため避けなければならない。

【0076】原料粉末混合工程における前記原料粉末の混合は、ボールミル、V型混合機等の装置を用いる等、どのような混合方法でもよい。

【0077】成形工程において、前記加工を施した原料粉末を成形する方法としては、金型プレス成形、CIP（冷間静水圧プレス）成形などの方法がある。

【0078】焼結工程において、前記成形体を焼成する。焼成温度および焼成時間は、焼結体の緻密化、合金組成の均質化、炉の耐久性、経済性等を考慮すると、 $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ 、1～20時間の範囲が望ましい。また、焼成雰囲気としては、チタン合金は雰囲気ガス（酸素、窒素、その他還元性ガス）と反応しやすいため、 $10^{-3} \text{ torr}$  以上の真空中あるいはアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中とするのがよい。

【0079】一般に $\alpha + \beta$ 型チタン合金の組織は、焼結後徐冷した状態では、旧 $\beta$ 粒界に沿った網目状の粒界 $\alpha$ 相と旧 $\beta$ 粒内の粗大針状 $\alpha$ 相とで構成されている。しかし、本具体例の方法のように、微量成分（硼素、酸素、Ia属、IIa属、IIIa属元素、ハロゲン属元素）を適宜組み合わせると、硼化物、酸化物、あるいはハロゲン化合物粒子がマトリックス中に微細に析出し、これらが焼結過程での $\beta$ 結晶粒の粗大化を抑制するとともに、冷却の際の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態時に $\alpha$ 相の核生成を容易ならしめる。その結果、冷却後の組織は、 $\alpha$ 相が等軸化すると共に粒界 $\alpha$ 相は消失する。

【0080】また、特定の遷移金属元素（Mo、W、Ta、Zr、Nb、Hf）は、チタン合金中での拡散が極めて遅く、 $\beta$ 転移温度を低下させ、さらに、 $\beta/\alpha$ 界面の易動度を低下させる、などより、冷却後の粒内 $\alpha$ 相を著しく微細化させる効果がある。

【0081】また、合金元素のうち酸素は、延性を低下させる元素として、従来ではなるべく低く押さえるように努力が払われてきた。しかし、素粉末混合法による焼結チタン合金においては、その理由は明らかではないが、溶製鍛造材などで通常考えられている許容量（0.15%程度）以上含有させても、延性を低下させずに強化しうる重要な合金元素である。

【0082】以下に、本発明の実施例を説明する。

#### 【0083】第1実施例

—100メッシュの高塩素純チタン粉末（スポンジファ



イン; Ti: 99.6%, O: 0.1%, Cl: 0.1%, Na: 0.08%) を、鋼球と共にアトライタ中に装入し、10分間加工処理を行った後、これに平均粒径  $7\mu\text{m}$  の Al-40%V 粉末を、チタン粉末: Al-40%V 粉末 = 9:1 の割合 (重量比) で混合した。このとき、加工処理後の Ti 粉末の充填密度は、 $2.30\text{g}/\text{cm}^3$  であり、43%向上した。

【0084】次いで、混合物を CIP にて圧力  $4\text{ton}/\text{cm}^2$  で成形し、得られた成形体を  $10^{-5}\text{ torr}$  の真空中にて、 $1300^\circ\text{C}$  で4時間焼結して、本実施例にかかる焼結チタン合金を得た (試料番号: 1)。なお、図4に上記加工処理を行った後のチタン粉末の粒子構造を示す SEM (走査型電子顕微鏡) 写真 (倍率500倍) を、また、図5に製造した焼結体の金属組織を示す光学顕微鏡写真 (倍率200倍) を、それぞれ示す。図4より明らかな如く、本実施例のチタン粉末は、加工により粉末に適度な変形を受けて凸凹が小さくなっていることが分かる。また、図5により明らかなごとく、本実施例により得られた焼結チタン合金は、残留空孔が微細化しており、また  $\alpha$  相が等軸化していることが分かる。

#### 【0085】第2実施例

-100メッシュの低塩素純チタン粉末 (水素化・脱水素チタン粉末; Ti: 99.8%, O: 0.2%, Cl: 0.01%) と0.2%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末とを、鋼球とともにアトライタ中に装入し、10分間加工処理を行った。なお、チタン粉末は、平均粒径が  $60\mu\text{m}$  のもの (試料番号: 2) と  $80\mu\text{m}$  のもの (試料番号: 3) の二種類を用いた。また、このときの、加工処理後の Ti 粉末の充填密度は、 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$  であり、24%向上した。その後、平均粒径  $7\mu\text{m}$  の Al-40%V 粉末を、チタン粉末: Al-40%V 粉末 = 9:1 の割合 (重量比) で混合した。次いで、第1実施例と同様な成形・焼結法により、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 2および3)。

#### 【0086】第3実施例

第2実施例と同様な低塩素純チタン粉末 (平均粒径が  $60\mu\text{m}$ ) と0.2%の  $\text{YCl}_3$  粉末とを、第1実施例と同様の加工処理により処理し、これに10%の Al-40%V 粉末とを混合した。その後、該混合物を実施例1と同様にして成形、焼成して、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 4)。

#### 【0087】第4実施例

第2実施例と同様な低塩素純チタン粉末 (平均粒径が  $80\mu\text{m}$ ) を、第1実施例と同様の方法により加工処理し、これに0.2%の  $\text{YCl}_3$  粉末と10%の Al-40%V 粉末とを混合した。その後、該混合物を実施例1と同様にして成形、焼成して、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 5)。

#### 【0088】第5実施例

第1実施例と同様な高塩素純チタン粉末を、第1実施例

と同様の方法により処理し、これに0.5%の  $\text{TiB}_2$  粉末と、1%の Mo 粉末と、10%の Al-40%V 粉末とを混合した。その後、該混合物を第1実施例と同様にして成形、焼成して、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 6)。なお、図6に製造した焼結体の金属組織を示す光学顕微鏡写真 (倍率200倍) を示す。図6より明らかな如く、本実施例により得られた焼結チタン合金は、第1実施例の焼結チタン合金よりもさらに残留空孔が微細化しており、また組織も著しく微細化していることが分かる。

#### 【0089】第6実施例

第2実施例と同様な低塩素純チタン粉末を、第1実施例と同様の方法により処理し、これに0.2%の  $\text{YCl}_3$  粉末と、1%の W 粉末と、10%の Al-40%V 粉末とを混合した。その後、該混合物を第1実施例と同様にして成形、焼成して、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 7)。

#### 【0090】第7実施例

第2実施例よりも酸素量の高い、-100メッシュの低塩素純チタン粉末 (水素化・脱水素チタン粉末; Ti: 99.8%, O: 0.3%, Cl: 0.01%) を、第1実施例と同様の方法により処理し、これに10%の Al-40%V-2%Ca 粉末を混合した。その後、該混合物を第1実施例と同様にして成形、焼成して、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 8)。

#### 【0091】第8実施例

第7実施例と同様な高酸素・低塩素純チタン粉末を、第1実施例と同様の方法により処理し、これに1%の Mo 粉末と、10%の Al-40%V-2%Ca 粉末を混合した。その後、混合物を第1実施例と同様にして成形、焼成して、本実施例にかかる焼結チタン合金を作製した (試料番号: 9)。

#### 【0092】第1比較例

前記第1実施例と同様な高塩素純チタン粉末と平均粒径  $40\mu\text{m}$  の Al-40%V 粉末を混合した。該混合物を加工処理を行うことなく、第1実施例と同様にして成形、焼成を行い、比較用焼結体 (試料番号: C1) を製造した。なお、図7に、上記チタン粉末の粒子構造を示す SEM 写真 (倍率500倍) を、また、図8に、製造した焼結体の金属組織を示す光学顕微鏡写真 (倍率200倍) を、それぞれ示す。図7より明らかなごとく、チタン粉末の凸凹が激しく、また、粒子間の空隙も多いことが分かる。また、図8より明らかなごとく、比較用焼結体の残留空孔は粗大で、その量も多く、また、 $\alpha$  相は粗大な針状晶となっていることが分かる。

#### 【0093】第2比較例

前記第1実施例と同様な高塩素純チタン粉末と平均粒径  $7\mu\text{m}$  の Al-40%V 粉末を混合した。該混合物を加工処理を行うことなく、第1実施例と同様にして成形、焼成を行い、比較用焼結体 (試料番号: C2) を製造し

た。

#### 【0094】第3比較例

前記第2実施例と同様な低塩素純チタン粉末と平均粒径  $40\mu\text{m}$  の  $\text{Al}-40\%\text{V}$  粉末を混合した。該混合物を加工処理を行うことなく、第1実施例と同様にして成形、焼成を行い、比較用焼結体（試料番号：C3）を製造した。

#### 【0095】第4比較例

前記第2実施例と同様な低塩素純チタン粉末と平均粒径  $7\mu\text{m}$  の  $\text{Al}-40\%\text{V}$  粉末を混合した。該混合物を加工処理を行うことなく、第1実施例と同様にして成形、焼成を行い、比較用焼結体（試料番号：C4）を製造した。

#### 【0096】第5比較例

前記第1実施例と同様な高塩素純チタン粉末と平均粒径  $7\mu\text{m}$  の  $\text{Al}-40\%\text{V}$  粉末とを鋼球とともにアトライター中に装入し、60分間加工処理を行った。その後、該混合物を、第1実施例と同様に成形・焼成して比較用焼結体（試料番号：C5）を製造した。なお、図9に、上記加工処理を行った後の混合粉末の粒子構造を示すSEM写真（倍率500倍）を、また、図10に、製造した比較用焼結体の金属組織を示す光学顕微鏡写真（倍率200倍）を、それぞれ示す。図9より明らかのごとく、本比較例の粉末は、上記加工処理が長すぎるため、著しく強加工を受け、粉末全体が扁平化し、粉末の充填密度は  $1.50\text{g}/\text{cm}^3$  と、原料粉末なりに低下している。さらに、図10より明らかのように、本比較例により得られた比較用焼結チタン合金は、残留空孔が粗大化し、密度も98.0%に低下しているのみならず、本比較例は過剰に粉末の強加工処理を行うことにより、本発明の優れた特性が失われている。

#### 【0097】焼結体の特性評価試験

上記第1実施例1～第7実施例、および第1比較例～第5比較例により得られた焼結体の充填密度、組織、引張り強さ、疲労強度等の諸特性を測定した。その結果を、図7に示す。図7より明らかなように、本実施例の焼結体は、比較例のものに比べて、密度、引張り強さ、伸び、および疲労強度等の特性に優れていることが分か

る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一具体例における、焼結チタン合金の組織を模式的に示す説明図である。

【図2】本発明の一具体例における、他の焼結チタン合金の組織を模式的に示す説明図である。

【図3】従来法により得られた  $\alpha + \beta$  型焼結チタン合金の組織を模式的に示す説明図である。

【図4】本発明の第1実施例における加工処理を行った後のチタン粉末の粒子構造を示すSEM写真図（倍率：500倍）である。

【図5】本発明の第1実施例において得られた焼結チタン合金の金属組織を示す光学顕微鏡写真図（倍率：200倍）である。

【図6】本発明の第5実施例において得られた焼結チタン合金の金属組織を示す光学顕微鏡写真図（倍率：200倍）である。

【図7】第1比較例におけるチタン粉末の粒子構造を示すSEM写真図（倍率：500倍）である。

【図8】第1比較例において製造した比較用焼結体の金属組織を示す光学顕微鏡写真図（倍率：200倍）である。

【図9】第5比較例における加工処理後の混合粉末の粒子構造を示すSEM写真図（倍率：500倍）である。

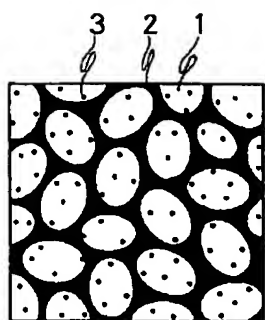
【図10】第5比較例において製造した比較用焼結体の金属組織を示す光学顕微鏡写真図（倍率：200倍）である。

【図11】本発明の第1実施例～第8実施例、および第1比較例～第5比較例において得られた焼結体の性能評価試験結果を示す図である。

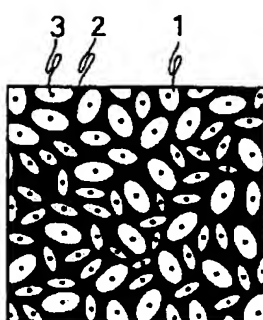
#### 【符号の説明】

- 1 . . .  $\alpha$  相
- 2 . . .  $\beta$  相
- 3 . . . 硼化物粒子または酸化物粒子またはハロゲン化物粒子
- 4 . . . 粒界  $\alpha$  相
- 5 . . . 粒内  $\alpha$  相

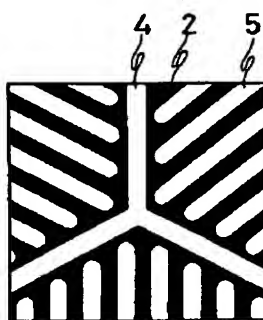
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



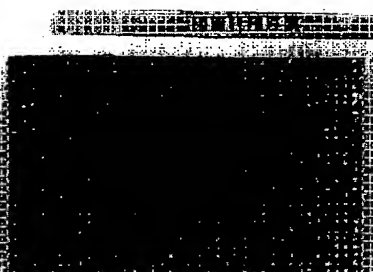
写真

【図5】



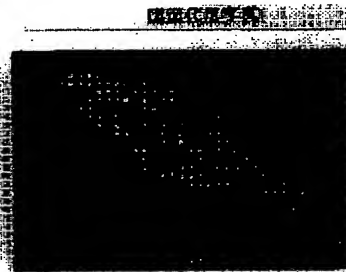
(×200)  
写真

【図6】



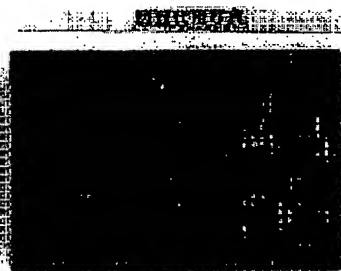
(×500)  
写真

【図9】



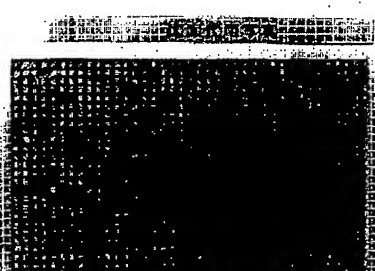
写真

【図7】



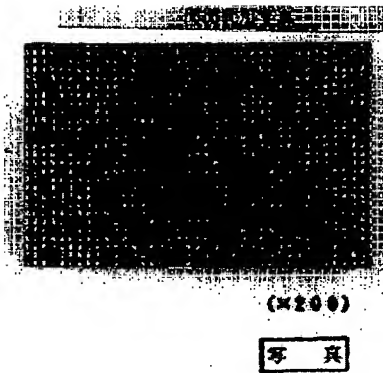
写真

【図8】



(×200)  
写真

【図10】



【図11】

試料番号		充填密度 (g/cm <sup>3</sup> )	焼結体 密度 (%)	最大 空孔径 (μm)	引張り 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	疲労強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	組 織
本 実 施 例	1	2.30	99.3	20	87	15	42	等 軸
	2	2.55	99.0	10	94	14	39	等 軸
	3	2.70	99.0	10	95	15	43	等 軸
	4	2.51	99.6	10	96	15	44	等 軸
	5	2.70	99.3	10	97	13	40	等 軸
	6	2.30	99.4	15	103	11	52	微細等軸
	7	2.70	99.2	8	110	8	54	微細等軸
	8	2.70	98.8	15	105	8	46	等 軸
	9	2.70	99.1	10	108	10	50	微細等軸
比 較 例	C1	1.52	96.0	100	79	4	18	粗大針状
	C2	1.52	99.1	50	84	5	23	粗大針状
	C3	2.18	95.1	80	91	10	26	粗大針状
	C4	2.18	99.1	50	98	12	29	粗大針状
	C5	1.50	98.0	50	90	6	31	粗大針状

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 F 1/18		H 9157－4K		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**